

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05320894
PUBLICATION DATE : 07-12-93

APPLICATION DATE : 15-05-92
APPLICATION NUMBER : 04148857

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : TAKESHITA TAKUO;

INT.CL. : C23C 14/34 H01B 3/12 H01G 4/06 H01G 7/06

TITLE : SPUTTERING TARGET MATERIAL FOR PRODUCTION OF MULTI COMPONENT
OXIDE FERROELECTRIC THIN FILM HAVING LEAD-CONTAINING PEROVSKITE
STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the target material having excellent mechanical strength by forming the refined matter of a metallic org. compd. of Pb, La, Zr, Ti of a compsn. stoichiometrically corresponding to a desired compsn. and calcining the multi component oxide obtd. by calcining the refined matter mentioned above.

CONSTITUTION: The metallic org. compd. of the various metals, such as Pb, La, Zr, Ti is refined to confine the alkaline content of the desired multi component oxide to ≤ 0.1 ppm. The desired multi component oxide having the lead-contg. perovskite structure is expressed by $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ (where (x), (y) are the number smaller than 1). The multi component oxide is then mixed with a refined org. solvent at the same ratio with respect to the metallic elements of the desired multi component oxide and the mixture is soled, gelatinized and dried, by which the lumpy multi component oxide precursor is obtd. The precursor is calcined and pulverized to form powder having $\leq 2\mu\text{m}$ average primary grain diameter and $\leq 10\mu\text{m}$ flocculation grain size. After the powder is hot pressed to a desired shape, the pressed powder is heat treated at the temp. at which the grain growth does not take place in the atm.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320894

(43) 公開日 平成5年(1993)12月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34		9046-4K		
H 0 1 B 3/12	3 0 1	9059-5G		
H 0 1 G 4/06	1 0 2	8019-5E		
7/06		8019-5E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-148857	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月15日	(72) 発明者	大内 幸弘 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	高橋 昭雄 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	納田 文男 兵庫県三田市テクノパーク712-6 三菱 マテリアル株式会社三田工場内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛含有ペロブスカイト構造複合酸化物強誘電体薄膜製造用スパッタリングターゲット材およびその製法

(57) 【要約】

【目的】 優れた鉛含有ペロブスカイト構造複合酸化物強誘電体薄膜製造用スパッタリングターゲット材およびその製法の提供

【構成】 原料化合物のアルカリ金属不純物濃度を1 ppm以下に減少させる

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 そのアルカリ金属含有量の合計が2 ppm以下の $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-1/4}O_3$ （式中x、yは0または1より小さい小数）で表わされる鉛含有ペロブスカイト構造複合酸化物の、構成粒子が平均粒径2 μm以下の単位粒子からなる焼結体である高強度かつ高純度鉛含有ペロブスカイト強誘電体薄膜製造用スパッタリングターゲット材。

【請求項2】 アルカリ金属の合計が0.5 ppm以下である請求項1に記載の強誘電体薄膜製造用スパッタリングターゲット材。

【請求項3】 そのアルカリ金属含有量が2 ppm以下の $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-1/4}O_3$ （式中x、yは0または1より小さい小数）で表わされる鉛含有ペロブスカイト構造複合酸化物の、構成粒子が平均粒径2 μm以下の単位粒子からなる焼結体のスパッタリングターゲット材の製法であって、Pb、La、Zr、Ti各金属の金属有機化合物を蒸留、再結晶、昇華の一または二以上の方法で、目的複合酸化物のアルカリ含有量が0.1 ppm以下になるまで精製し、該精製化合物を目的複合酸化物重金属元素に関して同じ化学量論的割合で精製有機溶媒中に混合し、還流加熱しゾル溶液とし、これをゲル化して乾燥し、塊状の複合酸化物前駆体を得、該塊状複合酸化物前駆体を焼成して複合酸化物に変えた後に粉碎して、平均一次粒径2 μm以下、凝集粒径10 μm以下の粉末とし、該粉末をホットプレス法によって目的の形状の塊とし、大気中で粒成長しない温度で熱処理することからなる方法。

【請求項4】 Pb、La、Zr、Ti各金属の有機金属化合物が有機酸塩、アルコキシド、β-ジケトナト錯体からなる群からなる選ばれる請求項3に記載のスパッタリングターゲット材の製法。

【請求項5】 アルカリ金属含有量が0.5 ppm以下になるまで精製する請求項3または4に記載のスパッタリングターゲット材の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は鉛含有ペロブスカイト構造複合酸化物（PZT、PLZT）強誘電体薄膜の製造原料に関する。PZT、PLZT強誘電体薄膜は、赤外線センサー、圧電フィルター、振動子、レーザーの変調素子、光シャッター、キャパシタ膜、不揮発性のメモリー等に使用されており、これまでは前駆体溶液の塗布、乾燥、焼成または当該強誘電体組成物をターゲットとするスパッタリングによって形成されている。

【0002】

【従来の技術とその課題】 強誘電体薄膜を形成する際、良好な特性を得るためにはどのような成膜法でも最終的に熱処理を行い結晶性を上げることが必要である。しかし結晶性を上げていくと、同時に結晶粒の成長が起こり

2

粒界を通してのリーク電流が問題となってくる。この相反する現象のために従来は強誘電体薄膜の特性を向上するうえで限界があった。PZTまたはPLZT型強誘電体薄膜の場合も強誘電性を上げるためには、熱処理により結晶性を上げることが必要であるが、その際、結晶粒界の成長が伴い膜中の不純物の多くが粒界に析出してくる。この不純物領域が粒界を通してのリーク電流を増大させる。そこでこの不純物領域を取り除くことによってリーク電流を大幅に減少させることが可能と考えられる。しかしながら、薄膜の構成成分であるPb、La、Ti、Zr等の高純度化は難しく、2 ppm以下、特に0.5 ppm以下にまで不純物濃度を下げることは非常に困難であった。従来、Pb含有複合酸化物強誘電体薄膜に関し、高純度化により特性改善した旨の報告は見当らない。また、従来の固相反応法で複合酸化物粒子を作製すると粒成長のため一次粒子の平均粒径2 μm以上となり、その粉末で作製したスパッタリングターゲット材は単位粒子が大きいために機械強度が低く、成膜速度を上げる目的で600 W程度の高いパワーでスパッタするとスパッタ開始直後でターゲットが割損していた。

【0003】

【課題の解決に至る知見】 そこで本発明者等は、これら各金属成分の高純度化につき研究した結果、それぞれの金属成分を金属有機化合物の形で蒸留、昇華、再結晶を繰り返し、あるいはこれらを組み合わせることによって非常に高純度の金属成分原料を得ることができ、これらを原料としてチタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛あるいはランタン含有チタン酸ジルコン酸鉛等の誘電体または強誘電体を作製したところ、これよりスパッタリングによって形成される誘電体薄膜は結晶化の際に不純物が粒界に析出するのを防止し、非常に優れた特性を有するという知見を得た。また、本発明のターゲット材は、一次粒子の平均粒径が2 μm以下と従来のターゲット材の粒子に比べて微細であるため機械的強度が高く成膜速度を上げる目的で600 W程度の高いパワーでスパッタしてもターゲット材が割損しない非常に優れた機械的強度を有するという知見を得た。

【0004】 かくて本出願人は上記高強度かつ超高純度鉛含有複合酸化物強誘電体薄膜とその製法およびその前駆組成物について本願と同時に特許出願し、ここにその乾式法（スパッタリング法）のターゲット材料について特許出願する。該出願において上記の不純物含有量の条件および好ましい強誘電体膜のリーク電流が大体において $10^{-8} A/cm^2$ 以下でなければならぬことが解明されている。

【0005】

【発明の構成】 本発明はそのアルカリ金属含有量の合計が2 ppm以下である $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-1/4}O_3$ （式中x、yは0または1より小さい小数）で表わされる複合酸化物からなる高強度かつ高純度PZ

T、P、L、Z、T強誘電体薄膜製造用のスパッタリングターゲット材を提供する。本発明はまた強誘電体薄膜製造用のスパッタリングターゲット材の製法であって、Pb、La、Zr、Ti各金属の有機金属化合物を蒸留、再結晶、昇華の一または二以上の方法で所望の純度まで精製し、目的組成と化学量論的に対応する組成とし、それを焼成し複合酸化物として焼結することからなる方法を提供する。

【0006】本発明のスパッタリングターゲット材の製造に使用可能な金属有機化合物は有機酸塩、アルコキシド、β-ジケトン錯体等である。有機酸塩の具体例はPb、Zr、La、Tiの酢酸塩、プロピオン酸塩、オクタン酸塩、ステアリン酸塩、等である。アルコキシドの具体例はこれらの金属のエトキシド、プロポキシド、ブトキシド、等で混合アルコキシドでもよい。β-ジケトン錯体の具体例はβ-アセチルアセトナト錯体である。

【0007】上記の試薬は試薬特級品を本発明によって精製して使用する。本発明のスパッタリングターゲット材の製造に使用できる溶媒は上記金属有機化合物を溶解し、且つ当該化合物に対して適度の溶解度を有するものであれば何でもよい。一般的、水、アルコール、ケトン、エステル等のなかから、経験あるいは試行錯誤的に適当に選ばれるこれらの溶媒は何れも高度に精製されなければならない。水は超純水、すなわち電気抵抗17.8MΩ以上のものである。

【0008】

【発明の具体的開示】本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

3リットルの石英製ナス型フラスコに、精製した試薬特級2-メトキシエタノール($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)1800mlを入れ、それにLi、Na、Kの含有量を0.1ppm以下に精製した酢酸鉛753.6g、同様に精製したジルコニウムテトラn-ブトキシド304.6g、チタンテトラ1-ブトキシド207.1gを加え、オイルバス中で加温し溶解した。その溶液を125℃の沸点直下で12時間加熱還流操作を行い各種金属を均一に混合した。混合溶液を攪拌しながら超純水100mlをゆっくりと滴下し加水分解を行い、ゾル溶液とした。その後ロータリーエバポレータを用いてゾル溶液中から溶媒を除去してゾル溶液をゲル化を経て乾固し、塊状のPZT複合酸化物前駆体を660g調製した。このPZT前駆体をマグネシアルツボの中に入れ電気炉(大気中)内で700℃、2時間の条件で焼成し、 $\text{Pb}_{1.9}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ の焼成塊を得た。焼成塊を乳鉢で解砕し、さらにジルコニアボールを用いたボールミルで24時間ボールミルを行い、PZT複合酸化物の微粉末を得た。粉末の平均一次粒径は、顕微鏡観察で0.7μmであった。そのPZT複合酸化物粉末360gを用いて

ホットプレス法により径4"、厚さ6mmのPZT複合酸化物ホットプレス焼結体を調製した。ホットプレス条件は温度、830℃、時間：3時間、圧力：170kg/cm²、雰囲気：10⁻⁴torrであった。ホットプレス体の相対密度は93%であった。作製したホットプレス体に熱処理、加工を施し $\text{Pb}_{1.9}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ のスパッタリングターゲット材を作製した。ターゲット材からサンプリングした粉末のICP分析の結果組成は $\text{Pb}_{1.9}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ で、アルカリ金属の不純物濃度は、Li：0.08ppm、Na：0.3ppm、K：0.4ppmであった。

【0009】このターゲット材を用い

基板 Pt/SiO₂/Si
ガス圧 10mTorr
パワー 300W
基板温度 450℃
雰囲気 Ar/O₂=4/1

のスパッタ条件で成膜し、その膜に温度：600℃、時間：1時間、雰囲気：O₂気流中の条件で熱処理を施し膜厚3000ÅのPZT強誘電体薄膜を作製した。PZT-薄膜はX線回折によりペロブスカイト相であった。膜の組成はEPMA分析に $\text{Pb}_{1.92}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ であった。膜のリーク電流をマイクロプローバ、微小電流計を使用して測定した結果、1.65Vで $3.7 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ であった。またこの薄膜をLCRメータで測定した結果、誘電率ε=830、誘電損失tanδ=2.8%であった。耐電力試験として、このターゲットに600Wの電力を2時間印加したが、クラック、折損は認められなかった。このターゲットから試験片を切出し、抗折力を測定した結果は12.5kg/mm²であった。また、この試験片の単位粒子は顕微鏡観察で0.7μmであった。ターゲット材組成、アルカリ金属分析値、一次粒子の平均粒径の異なる他の実施例を膜の組成分析値、リーク電流値を誘電率、誘電損失とともに表1に本発明実施例2～5として示した。実施例2～5のターゲット材に耐電力試験として600Wの電力を2時間印加したところターゲット材にクラック、折損は認められなかった。また実施例2～5のターゲット材からそれぞれ試験片を切出し抗折力を測定した結果は10～13.5kg/mm²であった。

【0010】

【従来例】PbZrO₃粉末(2N5)276.6gとPbTiO₃粉末(3N)223.4gを秤量しZrO₂ボールを使用したボールミル法によって10時間混合し、その混合粉をマグネシアルツボに入れ電気炉中で条件、温度：1100℃、時間：4時間、雰囲気：大気中で焼成を行った。焼成塊を乳鉢で解砕し再びボールミルを用いて24時間湿式粉碎を行った。ボールミル処理終了後、溶媒を蒸発させ $\text{Pb}_{1.9}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ 粉末とた。この $\text{Pb}_{1.9}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_x$ 粉末414.7

5

gにPbO粉末(3N)85.3gを前記ボールミル法によって混合し、 $Pb_{1.3}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_x$ ($Pb_{1.0}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_x:1mol$ と $PbO:0.3mol$ の混合物)組成の粉末を調製した。平均粒径は顕微鏡観察で $2.5\mu m$ であった。このPZT粉末360gを用いて径4"φ厚さ6mmのPZTホットプレス体を作製した。ホットプレス条件は、本発明の実施例と同条件すなわち温度:830℃、時間:3時間、圧力: $170kg/cm^2$ 、雰囲気: $10^{-4}torr$ であった。このホットプレス体の密度は90%であった。作製したホットプレス体に熱処理、加工を施し $Pb_{1.3}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_x$ のスパッタリングターゲット材を作製した。ターゲット材からサンプリングした粉末のICP分析の結果、組成は $Pb_{1.30}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_x$ でアルカリ金属の不純物濃度は、Li:3.2ppm、Na:29.8ppm、K:12ppmであった。

【0011】このターゲット材を用い本発明の実施例と同条件すなわち

基板 Pt/SiO₂/Si
ガス圧 10mtorr
パワー 300W

6

基板温度 450℃

雰囲気 Ar/O₂=4/1

の条件で成膜し、その膜に温度600℃、時間:1時間、雰囲気:O₂フロー中の条件で熱処理を施し、膜厚3000ÅのPZT薄膜を作製した。PZT薄膜はX線回折によりペロブスカイト相であった。膜の組成はEPMA分析により $Pb_{1.0}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_x$ であった。膜の電気的特性を本発明と同様に測定した結果、

リーク電流 $J_L=5.7\times 10^{-5}A/cm^2$ (1.65V)

誘電率 $\epsilon=780$

誘電損失 $\tan\delta=5.3\%$

であった。従来法によるターゲット材組成、アルカリ金属分析値、粒子の平均粒径の異なる他の実施例を膜の組成分析値、リーク電流値を誘電率、誘電損失とともに表1の従来例1~5に示した。従来例1~5のターゲット材に600Wの電力を2時間印加すると全てのターゲット材が割損を起こした。また従来例1~5のターゲット材から試験片を切出して抗折力を測定した結果は4.2~

20 6.4kg/mm²であった。

【表1】

表 1

	スパッタリングターゲット材				スパッタ膜600℃×1hr. 熱処理後の特性			
	組成 (ICP分析値)	アルカリ金属 濃度(ppm) Li Na K	粒子の 平均粒径 (μm)	相対 密度 (%)	組成 (EPMA分析値)	リーク電流 (nA/cm^2) (1.05V)	透過率	透過損失(%) ($\tan\delta$)
本 発 明 実 施 例	1 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	0.08 0.3 0.4	0.7	93	Pb1.02Zr0.52Ti0.48O _x	3.7×10^{-9}	830	2.8
	2 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	0.05 0.8 0.8	0.9	90	Pb1.03Zr0.52Ti0.48O _x	9.3×10^{-9}	880	3.5
	3 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	0.06 0.8 0.5	1.3	87	Pb0.99Zr0.53Ti0.47O _x	9.4×10^{-9}	700	3.2
	4 Pb1.9Zr0.7Ti0.3O _x	0.05 0.9 0.4	1.8	84	Pb1.0Zr0.68Ti0.31O _x	7.7×10^{-9}	530	2.5
	5 Pb1.2La0.1Zr0.52Ti0.48O _x	0.07 0.1 0.3	9.6	92	Pb0.91La0.10Zr0.52Ti0.48O _x	1.2×10^{-9}	450	3.8
従 来 例	1 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	3.2 29.8 12	2.5	90	Pb1.01Zr0.52Ti0.48O _x	5.7×10^{-5}	780	5.3
	2 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	0.05 0.8 35.2	5.0	91	Pb1.01Zr0.52Ti0.48O _x	8.3×10^{-9}	630	4.9
	3 Pb1.9Zr0.52Ti0.48O _x	15.3 0.9 0.7	3.8	89	Pb1.0Zr0.52Ti0.48O _x	4.2×10^{-5}	520	4.2
	4 Pb1.9Zr0.7Ti0.3O _x	0.2 13.2 0.8	8.1	89	Pb0.99Zr0.68Ti0.48O _x	4.0×10^{-5}	515	4.5
	5 Pb1.2La0.1Zr0.52Ti0.48O _x	5.2 23.2 17.2	10.5	88	Pb0.9La0.1Zr0.52Ti0.48O _x	5.5×10^{-6}	420	5.5

フロントページの続き

(72)発明者 杉原 忠

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 武下 拓夫

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内